

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-192724

(43)Date of publication of application : 28.07.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 06-033434

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 03.03.1994

(72)Inventor : KOMARU TOKUO
NAGAMINE MASAYUKI
NAKAJIMA NAOYUKI

(30)Priority

Priority number : 05133345
05290496Priority date : 03.06.1993
19.11.1993

Priority country : JP

JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in energy density, cycle characteristic and reliability by composing a carbon material used as a negative electrode for the nonaqueous electrolyte secondary battery, of a coexistent body including hardly and easily graphitized carbon materials and graphite.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a negative electrode having a carbon materials capable of doping or dedoping lithium as a negative electrode material, a positive electrode having transition metal composite oxide including lithium as a positive electrode active material, and a nonaqueous electrolyte having an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent including carbon ethylene. A coexistent body of non-graphitized carbon material and graphite composed of at least either one of a hardly graphitized carbon material and an easily graphitized carbon material is used as the carbon material for the negative electrode material. Coal or pitch is used as a starting material for the easily graphitized carbon material. A furfuryl alcohol resin or the like is used as a starting material for the hardly graphitized carbon material. The graphite may be either natural graphite or artificial graphite.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3430614

[Date of registration] 23.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-192724

(43) 公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁)

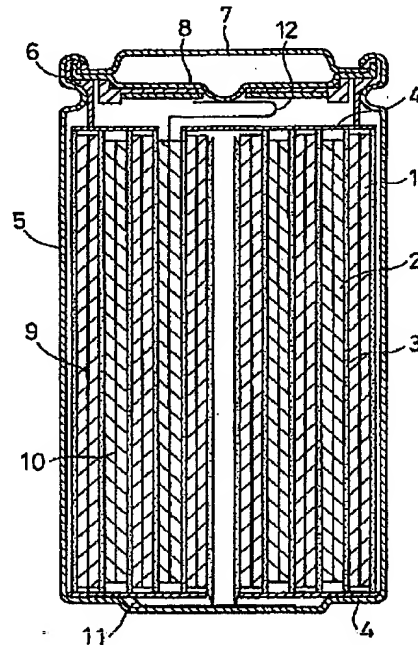
(21) 出願番号	特願平6-33434	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月3日	(72) 発明者	小丸 篤雄 東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会 社ソニー・エナジー・テック内
(31) 優先権主張番号	特願平5-133345	(72) 発明者	永峰 政幸 東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会 社ソニー・エナジー・テック内
(32) 優先日	平5(1993)6月3日	(72) 発明者	中島 尚幸 東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会 社ソニー・エナジー・テック内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)
(31) 優先権主張番号	特願平5-290496		
(32) 優先日	平5(1993)11月19日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】 リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質とし、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池において負極活物質として黒鉛と非黒鉛炭素材料の共存体を用いる。

【効果】 高い電極充填性を有するとともに、充放電の際してリチウムイオンの拡散速度が速く、さらに充電終止時の負極単体の電位が卑な負極が得られ、エネルギー密度、サイクル特性、信頼性に優れた非水電解液二次電池を得ることが可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極材料とする負極と、リチウムを含む遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極と、非水電解液を具備してなる非水電解液二次電池において、負極材料となる炭素材料は、難黒鉛化性炭素材料、易黒鉛化性炭素材料の少なくともいずれかよりなる非黒鉛炭素材料と、黒鉛の共存体であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 共存体のうち非黒鉛炭素材料は、断続充放電法の1サイクル目で測定される1g当たりの放電容量が、黒鉛材料の断続充放電法の1サイクル目で測定される1g当たりの放電容量の80%以上であり、且つ非黒鉛炭素材料の共存体全体に占める割合が10~90重量%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 非黒鉛炭素材料は、断続充放電法の1サイクル目で測定される放電容量において、リチウム電位を基準電位としたときに、0.3Vまでの放電容量の1.5Vまでの放電容量に対する比が0.5以上であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 共存体のうち黒鉛は、真密度が2.1g/cm³以上、X線回折法で求められる(002)面の面間隔が0.340nm未満、(002)面のC軸結晶子厚みが14.0nm以上である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 共存体のうち非黒鉛炭素材料は、真密度が1.70g/cm³以下、X線回折法で求められる(002)面の面間隔が0.37nm以上、空気気流中での示差熱分析において700℃以上に酸化発熱ピークが観測されない難黒鉛化性炭素であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 難黒鉛化性炭素材料は、リンを含有することを特徴とする請求項5記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 共存体は、難黒鉛化性炭素材料、易黒鉛化性炭素材料の少なくともいずれかよりなる炭素材料、または難黒鉛化性炭素材料あるいは易黒鉛化性炭素材料の原料またはそれらの炭化前駆体に対して、周期率表のIVb~VIb及びVII族元素からなる金属またはその化合物を黒鉛化触媒として添加し、熱処理されて生成される非黒鉛炭素材料と黒鉛材料の共存体である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 非水電解液は、炭酸エチレンを含有する非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 非水溶媒は、鎖状炭酸エステルを含有することを特徴とする請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 鎖状炭酸エステルが非対称鎖状炭酸エステルであることを特徴とする請求項9記載の非水電解

液二次電池。

【請求項11】 鎖状炭酸エステルがメチルエチルカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒であることを特徴とする請求項9記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭素材料を負極材料に用いる非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小型・軽量化を次々と実現させている。それに伴い、移動用電源としての電池に対しても益々小型・軽量且つ高エネルギー密度であることが求められるようになっていく。

【0003】従来、一般用途の二次電池としては鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系二次電池が主流である。しかし、これらの水溶液系二次電池はサイクル特性には優れたものの、電池重量やエネルギー密度の点で十分に満足できるものとは言えない。

【0004】一方、最近、リチウムあるいはリチウム合金を負極材料として用いる非水電解液二次電池の研究・開発が盛んに行われている。この非水電解液二次電池は高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量という優れた長を有するものである。しかし、この非水電解液二次電池は、充放電サイクルが進行するのに伴って充電時に負極上にリチウムがデンドライト状に結晶成長し、終には正極に到達して内部ショートに至るといった可能性が高く、実用化が困難であるとされている。

【0005】そこで、さらに、負極材料として炭素材料を使用した非水電解液二次電池が提案されている。この非水電解液二次電池は、炭素材料の炭素層間にリチウムがドーブ・脱ドーブされることを利用するものであり、充放電サイクルが進行しても負極上にデンドライト状リチウムが析出するといった現象は認められず、高エネルギー密度を有し、軽量であるとともに優れた充放電サイクル特性を示す。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような非水電解液二次電池において、負極材料として使用し得る炭素材料は各種あるが、初めに負極材料として実用化された炭素材料はコークスやガラス状炭素等の難黒鉛化性炭素材料、すなわち有機材料を比較的低温で熱処理することによって得られる結晶性の低い炭素材料である。これらコークスや難黒鉛化性炭素材料で構成された負極と炭酸プロピレン(PC)を主溶媒とする電解液を用いた非水電解液二次電池が既に商品化されている。

【0007】さらに最近では、結晶構造が発達した高結晶性炭素材料の黒鉛類が負極材料として用いられるようになっていく。黒鉛類は、結晶性の低い難黒鉛化性炭素材料に比べて真密度が高いため、負極材料として使用し

たときに電極充填性が高く、電池を高エネルギー密度に設計することが可能になる。

【0008】この黒鉛類は、これまで非水溶媒の主溶媒として汎用されているPCを分解するために、負極材料としての使用は困難であるとされていた。しかし、PCの代わりに炭酸エチレン(EC)を主溶媒として用いることにより、このような不都合が解消されることが判明し、黒鉛類で構成される負極とECを主溶媒とする電解液を組み合わせた非水電解液二次電池が提案されている。

【0009】この黒鉛類を負極材料とする非水電解液二次電池は、高エネルギー密度を有するとともに放電カーブが平坦であるため電子機器での電圧変換に際してエネルギーロスがないといった長所も有する。

【0010】しかしながら、真密度の高い黒鉛類によって構成される負極は、電極充填性が高められる反面、充放電に際してリチウムイオンの拡散が遅く、分極を生じ易い。このため、比較的重負荷で充電を行うと、分極によって生じる過電圧のために、負極電位がリチウム電位よりも卑となって表面にリチウム金属が析出し、それが不動態化してサイクル特性が劣化する。

【0011】また、実用電池の終止電圧4.2Vで定電圧充電を行った場合、ガラス状炭素で構成される負極を用いる非水電解液二次電池では、充電終止時に負極単体の電位が(Li極基準で)約50mV以下の高さであるのに対して、黒鉛類で構成される負極を用いる非水電解液二次電池では充電終止時に負極単体の電位が100~150mVにまで達する。

【0012】このように、同じ終止電圧で充電を行ったにもかかわらず、黒鉛類で構成された負極を用いる非水電解液二次電池は、ガラス状炭素で構成された負極を用いる非水電解液二次電池に比べて、充電終止時に負極単体の電位が50~100mVも高くなる。充電終止時に負極単体の電位が高いと、正極活物質からリチウムが多量に引き抜かれて正極の安定性が損なわれ、耐環境性能において信頼性が乏しいといった問題が生じる。

【0013】そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであって、高い電極充填性を有するとともに、充放電に際してリチウムイオンの拡散速度が速く、さらに充電終止時の負極単体の電位が比較的低い負極を有し、エネルギー密度、サイクル特性、信頼性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討を行った結果、真密度の高い黒鉛と、黒鉛よりもリチウムイオンの拡散速度が速い非黒鉛炭素材料を組み合わせることで負極に共存させることにより、高い電極充填性を有するとともに、重負荷充電を行った場合でもリチウム金属の析出を生ずることがな

く、さらに負極単体の電位が比較的低いという条件を満たす負極が得られることを見出すに至った。

【0015】本発明の非水電解液二次電池は、このような知見に基づいて完成されたものであって、負極としてリチウムのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を、正極としてリチウムを含む遷移金属複合酸化物を、さらに非水電解液を具備してなる非水電解液二次電池において、負極材料となる炭素材料は、難黒鉛化性炭素材料、易黒鉛化性炭素材料の少なくともいずれかよりなる非黒鉛炭素材料と、黒鉛の共存体であることを特徴とするものである。

【0016】また、共存体のうち非黒鉛炭素材料は、断続充放電法の1サイクル目で測定される1g当たりの放電容量が、黒鉛材料の断続充放電法の1サイクル目で測定される1g当たりの放電容量の80%以上であり、且つ非黒鉛炭素材料の共存体全体に占める割合が10~90重量%であることを特徴とするものである。

【0017】さらに、非黒鉛炭素材料は、断続充放電法の1サイクル目で測定される放電容量において、リチウム電位を基準電位としたときに、0.3Vまでの放電容量の1.5Vまでの放電容量に対する比が0.5以上であることを特徴とするものである。さらに、共存体のうち黒鉛は、真密度が 2.1g/cm^3 以上、X線回折法で求められる(002)面の面間隔が0.340nm未満、(002)面のC軸結晶子厚みが14.0nm以上であることを特徴とするものである。

【0018】さらに、共存体のうち非黒鉛炭素材料は、真密度が 1.70g/cm^3 以下、X線回折法で求められる(002)面の面間隔が0.37nm以上、空気気流中での示差熱分析において700℃以上に酸化発熱ピークが観測されない難黒鉛化性炭素であることを特徴とするものである。

【0019】さらに、難黒鉛化性炭素材料は、リンを含有することを特徴とするものである。さらに、共存体は、難黒鉛化性炭素材料、易黒鉛化性炭素材料の少なくともいずれかよりなる炭素材料、または難黒鉛化性炭素材料あるいは易黒鉛化性炭素材料の原料またはそれらの炭化前駆体に対して、周期率表のIVb~VIIb及びVII族元素からなる金属またはその化合物を黒鉛化触媒として添加し、熱処理されて生成される非黒鉛炭素材料と黒鉛材料の共存体であることを特徴とするものである。

【0020】さらに、非水電解液は、炭酸エチレンを含有する非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液であることを特徴とするものである。さらに、非水溶媒は、鎖状炭酸エステルを含有することを特徴とするものである。さらに、鎖状炭酸エステルが非対称鎖状炭酸エステルであることを特徴とするものである。

【0021】さらに、鎖状炭酸エステルがメチルエチルカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒である

10

20

30

40

50

ことを特徴とするものである。

【0022】本発明が適用される非水電解液二次電池は、炭素材料を負極材料とする負極と、リチウムを含む遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極と、非水電解液を具備してなるものである。

【0023】本発明では、このような非水電解液二次電池において、高い電極充填性を有し、且つ重負荷充電に際してリチウム金属の析出を生ずることがなく、さらに充電終止時の負極単体の電位が比較的卑であるといった条件を満たす負極を実現し、エネルギー密度、サイクル寿命、信頼性の向上を図るために、負極材料として、黒鉛と、非黒鉛炭素材料の共存体を用いることとする。ここで、非黒鉛炭素材料とは、難黒鉛化性炭素材料、易黒鉛化性炭素材料の単独あるいはこれらの混合物である。

【0024】まず、黒鉛は、結晶性が高く真密度の高い炭素材料である。したがって、この黒鉛によって負極を構成することにより、負極の電極充填性が高められ、電池のエネルギー密度が向上する。しかし、黒鉛のみよりなる負極は、充放電に際してリチウムイオンの拡散が遅く、例えば重負荷充電時に大きく分極してリチウムが表面に析出し、サイクル特性が劣化する。また、充電後の負極単体の電位が比較的貴であり、充電時に正極活物質からリチウムを多量に引き抜き、正極の安定性を損なわせる。

【0025】これに対して、結晶性の低い非黒鉛炭素材料は、真密度が低く、電極充填性を得るには不利である。その一方、充放電に際してリチウムイオンの拡散が速く、重負荷充電を行った場合でも黒鉛を用いる場合のようなリチウム金属の析出を生じない。また、充電後の負極単体の電位も比較的卑であり、正極の安定性を損な

【0026】このような黒鉛と非黒鉛炭素材料は、それぞれ単独で負極を構成すると電池のサイクル寿命が短かったり、十分なエネルギー密度が得られない。しかし、黒鉛と非黒鉛炭素材料を単独で用いずに組み合わせて負極に共存させると、黒鉛の高真密度性と、非黒鉛炭素材料のリチウムイオンの高速拡散性の両方を兼ね備えた負極、すなわち、高い電極充填性を有するとともに、重負荷充電に際して過電圧状態となった場合にもリチウム金属が析出することがなく、さらに充電後の負極単体の電位が比較的卑であり、正極の安定性を損なうことのない負極が実現することになる。

【0027】ここで上記黒鉛としては、電極充填性を高めるために用いられるものである。真密度の高いものを選択することが望ましく、 2.1 g/cm^3 以上、さらに好ましくは 2.18 g/cm^3 以上の真密度を有するものを用いる。

【0028】上記範囲の真密度を有する黒鉛は、例えばX線回折法で求められる(002)面の面間隔、(002)面のC軸結晶子厚み、さらにはラマンスペクトルに

おけるG値が以下の条件を満足するものである。

【0029】すなわち、(002)面の面間隔が 0.340 nm 未満、さらに好ましくは 0.335 nm 以上、 0.339 nm 以下であり、(002)面のC軸結晶子厚みが 14.0 nm 以上である炭素材料は上記範囲の真密度を有する。さらに、炭素材料において、上記真密度条件を満たすためには、ラマンスペクトルにおけるG値が所定の範囲であることが重要である。このラマンスペクトルにおけるG値は、黒鉛構造に由来するシグナルの面積強度と、非晶質構造に由来するシグナルの面積強度の比で表されるものであり、ミクロな結晶構造欠陥の指標となるものである。このG値が2.5以上の炭素材料は 2.1 g/cm^3 以上の真密度を有するが、G値が2.5未満の炭素材料のうちには 2.1 g/cm^3 以上の真密度が得られないものがある。

【0030】本発明において用いる黒鉛としては、結晶構造パラメータがこれら条件を満たすものが好ましい。結晶構造パラメータがこれら条件を満たすものであれば、天然黒鉛、または有機材料を炭素化しさらに高温で熱処理することで得られる人造黒鉛のいずれであっても良い。

【0031】ここで、上記人造黒鉛としては、石炭やピッチを出発原料として生成されるものが代表的である。

【0032】ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留(真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留)、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、その他木材乾留時に生成するピッチ等が挙げられる。さらにピッチを生成する出発原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等の高分子化合物を出発原料とするのも可能である。

【0033】これら石炭、ピッチ、高分子化合物は、炭素化の途中最高 400°C 程度で液状で存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となる。その後、 500°C 程度以上の温度になると、固体の炭素前駆体すなわちセミコークスを形成する。このような過程は液相炭素化過程と称され、易黒鉛化性炭素の典型的な生成過程である。

【0034】その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ベンタフェン、ベンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体(例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等)、あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはその誘導体も出発原料として使用可能である。

【0035】以上の有機材料を出発原料として所望の人

造黒鉛を生成するには、例えば上記有機材料を窒素等の不活性ガス気流中、温度300～700℃で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度1～100℃/分、到達温度900～1500℃、保持時間0～30時間程度の条件で焼し、さらに2000℃以上、好ましくは2500℃以上で熱処理する。勿論、場合によっては炭化やか焼操作は省略しても良い。

【0036】一方、黒鉛とともに負極に共存させる非黒鉛炭素材料は、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素の単独あるいはこれらの混合物である。この非黒鉛炭素材料を選択するに際しては、できるだけイオン拡散性に優れるものを選択することが望ましいことは勿論であるが、以下のような特性も考慮することが好ましい。

【0037】まず、第1に、リチウムのドーブ・脱ドーブ量が大きく、それ単体においても負極材料として高い性能を有するものであることが望ましい。たとえば、断続充放電法の1サイクル目で測定される1g当たりの放電容量が同様にして測定される黒鉛材料の放電容量の80%以上、好ましくは90%以上の非黒鉛炭素材料を用いることが望ましい。

【0038】ここで、断続充放電法とは、特性を調査すべき炭素試料で試験用電極を作製して電池に組み込み、充電、放電を途中で休止過程を入れながら断続的に行う充放電方法である。

【0039】すなわち、断続充放電法を実施するには、試験用電極へリチウムをドーブするために、電池に対して、0.5mAの定電流で1時間充電を行った後、2時間休止するといった充電/休止サイクルを電位変化を観測しながら繰り返し行う（充電：厳密には、この試験方法において、炭素材料にリチウムがドーブされる過程は放電であるが、ここでは実電池での実態に合わせて、便宜上このドーピング過程を充電と称する）。

【0040】この充電/休止サイクルの繰り返しは、休止時において電位変化を（時間）^{-1/2}に対してプロットすることで推定される平衡電位が、3～15mVになった時点で終了する。

【0041】次に、試験用電極からリチウムを脱ドーブするために、電池に対して、0.5mAの定電流で1時間放電を行った後、2時間休止するといった放電/休止サイクルを同様に電位変化を観測しながら繰り返し行う（放電：厳密には、この試験方法において、炭素材料からリチウムが脱ドーブされる過程は充電であるが、この場合も実電池での実態に合わせて、便宜上この脱ドーブ過程を放電と称する）。

【0042】この放電/休止サイクルの繰り返しは、端子電圧が1.5Vになった時点で終了する。

【0043】このような放電、充電によって得られた時間対電位の充放電カーブから、炭素材料1g当たりの放電容量が求められることになる。

【0044】このようにして断続充放電法を1サイクル

行い、そのときに求められる1g当たりの放電容量が、同様にして求められる黒鉛材料の1g当たりの放電容量の80%以上、好ましくは90%以上の非黒鉛炭素材料は、黒鉛で得られる高容量を損なわせることなく、電池のエネルギー密度の向上に貢献する。なお、黒鉛の断続充放電法の1サイクル目で求められる1g当たりの放電容量は270mAh以上であることが望ましい。

【0045】また、非黒鉛炭素材料としては、第2に、組み合わせて用いられる黒鉛が充電後の単極開回路電位がリチウム基準で貴であり、正極から引き抜くリチウムが多く、正極の安定性を損ねるので、このような黒鉛の特性を緩和すべく、充放電カーブのリチウム電位近傍に平坦部分を比較的長く有するものが望ましい。

【0046】具体的には、上記断続充放電法の1サイクル目で測定される放電容量において、リチウム電位を基準としたときに、0.3Vまでの放電容量の1.5Vまでの放電容量に対する比が0.5以上の、非黒鉛炭素材料を用いることが望ましい。このような非黒鉛炭素材料を用いることにより、正極が安定化し、電池の耐環境性能が向上する。

【0047】この他、黒鉛はリチウムがドーブされたときに炭素層間が伸長して電極全体を膨張させ、これによりセバレータを圧迫して内部短絡を誘発する可能性がある。これと組み合わせる非黒鉛炭素材料には、リチウムドーブ時の電極の寸法変化が少ないことも、非黒鉛炭素材料の具備すべき第3の条件として挙げられる。

【0048】これら条件を満足する非黒鉛炭素材料としては、次に例示する出発原料を焼成して得られる易黒鉛化性炭素材料がある。

【0049】すなわち、易黒鉛化性炭素材料を生成する出発原料としては、石炭やピッチが代表的である。

【0050】ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、木材乾留時に生成するものなどが挙げられる。

【0051】ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等の高分子化合物を出発原料とすることも可能である。

【0052】その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ベンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはその誘導体も原料として使用

可能である。

【0053】易黒鉛化性炭素材料は、以上の出発原料を、例えば、窒素等の不活性ガス気流中にて300～700℃で炭化した後、1～100℃/分の速度で900～1500℃まで昇温して、到達温度にて0～30時間保持することによって得られる。勿論、場合によっては炭化操作を省略しても良い。

【0054】また、さらに上記要件を満たす非黒鉛炭素材料としては、次に例示する出発原料を焼成することで得られる難黒鉛化性炭素材料が挙げられる。

【0055】難黒鉛化性炭素材料を生成する出発原料としては、フルフリルアルコール樹脂、フルフラール樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ(P-フェニレン)等の共役系樹脂、セルロースおよびその誘導体等の有機高分子系化合物を使用することが出来る。

【0056】また、特定のH/C原子比を有する石油ピッチに酸素を含む官能基を導入(いわゆる酸素架橋)したものの、炭素化の過程(400℃以上)で溶解することなく、固相炭素化して難黒鉛化性炭素材料となる。

【0057】前記石油ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留(真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留)、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られる。難黒鉛化性炭素材料を得るためには、石油ピッチのH/C原子比が重要で、0.6～0.8とする必要がある。

【0058】酸素を含む官能基を導入する方法は限定されないが、例えば、硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、空気や酸素等の酸化性ガスによる乾式法あるいは、硫黄、硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応が用いられる。酸素含有率は特に限定されないが、特開平3-252053号公報に示すように、好ましくは3%以上、さらに好ましくは5%以上である。この酸素含有率は、最終的に製造される炭素材料の結晶構造に影響を与える。

【0059】難黒鉛化性炭素材料は、以上の出発原料を、例えば、窒素等の不活性ガス気流中にて300～700℃で炭化した後、1～100℃/分の速度で900～1500℃まで昇温して、到達温度にて0～30時間保持することによって得られる。勿論、場合によっては炭化操作を省略しても良い。

【0060】このようにして得られる難黒鉛化性炭素材料の中で、特にフルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂や、特定のH/C原子比を有する石油ピッチを酸素架橋した出発原料を用いたものは、002面の面間隔が0.37nm以上、真密度1.70g/cm³以下、かつDTAで700℃以上に酸化発熱ピークを持たず、充放電

可能な容量も大きく、電池の負極材料として非常に良好な特性を示す。

【0061】また、特願平1-197596号公報に記載されるリン、酸素、炭素を主成分とする化合物も前記難黒鉛化性炭素材料と同様の物性パラメータを示し、負極材料として好適である。

【0062】さらに、上記出発原料を、焼成時に発生する種々の揮発成分が効率良く除去される雰囲気中で焼成して得られた難黒鉛化性炭素材料も、リチウムドープ能力が大きく、好ましい。

【0063】有機材料の焼成中に発生する揮発成分は、例えば雰囲気を不活性ガスフロー雰囲気とすることにより効率良く除去される。このとき不活性ガスは原料1g当たり0.1ml/分以上の流量でフローさせることが好ましい。さらに焼成を真空排気下で行うと、より効率良く揮発成分が除去され、リチウムドープ能力の大きな難黒鉛化性炭素材料が得られる。

【0064】本発明では、以上に例示した難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素の単独あるいはこれらの混合物の非黒鉛炭素材料と、黒鉛の共存体を負極材料として使用する。

【0065】ここで、共存体の全体に対する非黒鉛炭素材料の割合は、電極充填密度、体積当たりの充放電能力、リチウムイオンの拡散速度、電池重量の観点から10～90%、好ましくは20～80%とすることが望ましい。また、この範囲では、黒鉛の混合比率を大きくすると電極充填密度が大きくなる。一方、難黒鉛化性炭素の混合比率を大きくすると充放電に際するリチウムイオンの拡散速度が向上し、過電圧時のリチウムの析出を防止する上で有利となるとともに負極重量が軽量化する。したがって、それぞれの割合は、どの特性を重要視する必要があるかで適宜選択することが好ましい。

【0066】これら黒鉛と非黒鉛炭素材料の共存体は、以下のようにして調製できる。まず、別々に焼成された黒鉛、非黒鉛炭素材料をそれぞれ粉碎、分級して粉末状とした後、互いに混ぜ合わせ、この混合炭素粉末を共存体として負極に供する方法がある。あるいは、原料段階で、黒鉛と非黒鉛炭素材料の出発原料とを混合しておくことで黒鉛と非黒鉛炭素材料の複合炭素材料を生成し、この複合炭素材料を粉碎、分級したものを共存体として負極に供するようにしても良い。この場合、非黒鉛炭素材料の収率を、予め求めておき、非黒鉛炭素材料の出発原料はこの収率に基づいた混合率で混合する。

【0067】また、以下のような手法によっても共存体を得ることは可能である。すなわち、非黒鉛炭素材料の原料有機材料、焼成前の炭化前駆体、及び焼成後の炭素材料自身に、黒鉛化触媒を加え熱処理することで非黒鉛炭素材料中に黒鉛相を生成させ、共存体を得る方法である。一般に、鉄やニッケルに代表されるIVb～VIIb及びVII族元素が黒鉛化触媒作用を持つと言われ

ている。これらの金属あるいは金属元素を含む無機化合物及び有機金属錯体等有機化合物を加えて加熱処理することで、比較的低温で黒鉛相を生成させることができる。

【0068】添加する触媒は、その形態により、粉体から溶解された溶液等まで様々な形で添加することができる。触媒の添加量としては、添加される炭素材料の様々な状態、即ち、原料有機材料、焼成前の炭化前駆体、焼成後の炭素材料に対し、重量比で0.1~50%の範囲にすることが好ましい。例えば、原料有機材料への添加を考えた場合には、熱処理を経るに従い、揮発する有機成分とともに触媒が系外に散逸してしまうため、触媒添加量を大きくする必要がある。

【0069】最終的な熱処理の温度や保持時間等の条件により、共存体内の黒鉛相の結晶性をコントロールすることが可能であるが、その温度は、触媒の添加量及び添加される炭素材料の状態により適宜に選択される。前記のごとく触媒黒鉛化により得られた共存体においては、X線回折法により求められる回折ピークを幾何学的処理によって非黒鉛炭素材料と黒鉛ピークに分離し、その割合を計算することにより混合比率を求めることができる。

【0070】なお、以上のような共存体において、粉碎処理は、炭素材料生成過程中的炭化、か焼、高温熱処理の前後あるいは昇温過程の間のいずれで行っても構わない。

【0071】負極に供する炭素材料としては、粒子径が1 μ m以上のものを用いることが好ましい。負極材料中に粒径1 μ m未満の炭素材料粒子が多量に含有されると、充放電サイクル初期において充電しても放電できない不可逆な容量が増大する。この理由は定かではないが、1 μ m以下の粒子は、比表面積が大きいので、電解液との反応面積が広く副反応を起こし易いからと考えられる。

【0072】これら炭素粉末の粒子径の上限については、適用する電池の大きさや構造によって異なり、少なくともセパレータの厚みを越えない範囲に設定することが好ましい。したがって、円筒型電池の場合、電極は薄い電極とセパレータとを交互に積層巻回してなる渦巻構造とされ、このセパレータの厚さはできるだけ薄いほうが好ましいので、粒子径の上限は比較的小粒径範囲に設定される。また大型の電池であれば、炭素粉末の粒子径を大粒径範囲に設定できる。

【0073】一方、正極を構成する正極活物質としては、負極の容量能を最大限に発揮させるために、定常状態（例えば5回程度充放電を繰り返した後）で、負極に対して炭素材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のLiを供給することが必要であり、300mAh以上、より好ましくは330mAh以上の充放電容量相当分のLiを供給し得る遷移金属化合物であると

とがより好ましい。

【0074】なお、Liはかならずしも正極活物質から全て供給される必要はなく、要は電池系内に炭素材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のLiが存在すれば良い。このLiの量は、電池の放電容量を測定することによって判断することとする。

【0075】以上のようなイオン供給能力を有する遷移金属化合物としては、例えば一般式 $LiMO_2$ （ただしMはCo, Niの少なくとも1種を表す。）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物やLiを含んだ層間化合物等が好適である。

【0076】本発明の非水電解液二次電池において、非水電解液としては、非水溶媒に電解質を混合してなるものが用いられる。

【0077】ここで、非水溶媒としては、負極を構成する黒鉛によって分解し難いことからECを主溶媒に用いることが前提となる。そして、さらにこのECに複数の溶媒を添加し、導電率を向上させて電流特性を改善する。電解液の凝固点を低下させて低温特性を改善する。さらに、リチウム金属との反応性を低下させて安全性を改善することが望ましい。

【0078】まず、このような第2の成分溶媒としては、鎖状炭酸エステルを添加することが好ましい。特に鎖状炭酸エステルのうちメチルエチルカーボネート(MEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)等の非対称鎖状炭酸エステル、MECとDMCの混合溶媒が上記第2の成分溶媒として好適である。なお、第2の成分溶媒となるMECとDMCの混合溶媒において、MEC:DMC(体積比率)は2:8~9:1の範囲に設定することが好ましい。また、主成分溶媒となるECと第2の成分溶媒を混合するに際しては、EC:第2成分溶媒(体積比率)は7:3~3:7の範囲に設定することが好ましい。

【0079】電解液はこのような非水溶媒に電解質が添加されて構成されるが、電解質としてはこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 等が挙げられ、中でも $LiPF_6$ が好適である。

【0080】

【作用】本発明の非水電解液二次電池では、黒鉛あるいは非黒鉛炭素材料を単独で用いずに、黒鉛と非黒鉛炭素材料の共存体を負極材料として使用する。

【0081】黒鉛は、結晶性が高く真密度の高い炭素材料である。したがって、この黒鉛によって負極を構成することにより、負極の電極充填性が高められ、電池のエネルギー密度が向上する。しかし、黒鉛のみよりなる負極は、充放電に際してリチウムイオンの拡散が遅い。このため、重負荷充電を行うと、大きく分極し、その過電

庄のために負極電位がリチウム電位よりも卑となってリチウム金属が表面に析出し、サイクル特性が劣化する。また、充電後の負極単体の電位が比較的貴であり、充電時に正極活物質からリチウムを多量に引き抜き、正極の安定性を損なわせる。

【0082】これに対して、結晶性の低い非黒鉛炭素材料は、真密度が低く、電極充填性を得るには不利である。その一方、充放電に際してリチウムイオンの拡散が速く、重負荷充電を行った場合でも黒鉛のみより構成される負極のようなリチウム金属の析出を生じない。また、充電後の負極単体の電位も比較的卑であり、正極の安定性を損なうこともない。

【0083】このような黒鉛と非黒鉛炭素材料をそれぞれ単独で負極を構成すると電池のサイクル寿命が短かったり、十分なエネルギー密度が得られない。しかし、黒鉛と非黒鉛炭素材料を組み合わせると負極材料に用いると、黒鉛の高真密度性、難黒鉛化性炭素のリチウムイオンの高速拡散性の両方を兼ね備えた負極、すなわち、高い電極充填性を有するとともに、重負荷充電に際して過電圧状態となった場合でもリチウム金属が析出することがなく、さらに充電後の負極単体の電位が卑であり、正極の安定性を損なわせることのない負極が実現することになる。

【0084】なお、黒鉛としては、真密度が 2.1 g/cm^3 以上、X線回折法で求められる(002)面の面間隔が 0.340 nm 未満、(002)面のC軸結晶子厚みが 14.0 nm 以上、ラマンスペクトルにおけるG値が2.5以上なる条件を満たすものを用いるのが好ましい。このような結晶構造パラメータを有する黒鉛は特に電極充填性が高いので、さらにエネルギー密度が向上する。

【0085】また、非黒鉛炭素材料としては、真密度が 1.70 g/cm^3 以下、X線回折法で求められる(002)面の面間隔が 0.37 nm 以上、空気気流中での示差熱分析において 700°C 以上に酸化発熱ピークが観測されないといった条件を満たす難黒鉛化性炭素材料を用いるのが好ましい。このような結晶構造パラメータ、物性パラメータを有する非黒鉛炭素材料は、リチウムドープ容量が大きいので、やはりエネルギー密度が向上する。

【0086】また、上述のような黒鉛と非黒鉛炭素材料の共存体を負極材料とする場合において、電解液の主溶媒としては炭酸エチレンを用いると、通常電解液の主溶媒として用いられる炭酸プロピレンに比べて黒鉛に対して安定であるので、上記共存体の負極性能が十分に発揮される。

【0087】さらに、ECを主体とする非水溶媒に第2の成分溶媒として鎖状炭酸エステル、より好ましくは非対称鎖状炭酸エステルあるいはMECとDECの混合溶媒を添加すると、高導電率が得られるとともに高温使用

時、低温使用時の信頼性が向上し、さらにリチウム金属との反応が抑えられる。

【0088】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明がこの実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

【0089】実験例1

まず、マダガスカル産天然黒鉛を粉碎して黒鉛粉末Aを作製した。

10 【0090】次に、以下のようにして非黒鉛炭素粉末1を作製した。H/C原子比が0.6~0.8の範囲の石油ピッチを粉碎し、空気気流中で酸化処理して、炭素前駆体を生成した。このとき生成された炭素前駆体の酸素含有率は15.4重量%である。この炭素前駆体を粉碎し、そのうち10gをルツボに充填し、窒素気流中、温度 500°C で5時間保持した後、温度 1100°C にまで昇温し、1時間熱処理を行うことで難黒鉛化性炭素粉末(非黒鉛炭素粉末1)を生成した。

20 【0091】表1に上記黒鉛粉末A、非黒鉛炭素粉末1の真比重、(002)面の面間隔、(002)面のC軸方向の結晶子厚さ及び平均粒径を示す。なお、物性パラメータ中、(002)面の面間隔、(002)面のC軸方向の結晶子厚みは粉末X線回折法によって求めたものであり、真比重は溶媒にブタノールを使用した液相置換法(ピクノメータ法)によって測定したものである。

30 【0092】このようにして作製された黒鉛粉末A、非黒鉛炭素粉末1を各種比率で混合し、黒鉛-非黒鉛炭素材料の共存体を調製した。そして、この共存体を負極材料に用いて以下のようにしてコイン型の非水電解液二次電池、円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0093】(1)コイン型非水電解液二次電池の作製
上記共存体に対して、負極ミックス作製直前にAr雰囲気中、昇温速度約 $30^\circ\text{C}/\text{分}$ 、到達温度 600°C 、保持時間1時間なる条件で前熱処理を施した。そして、この前熱処理が施された共存体に、バインダーとなるポリフッ化ビニリデンを10重量%相当量加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して負極ミックスを調製した。

40 【0094】このようにして調製された負極ミックスのうち37mgをNiメッシュとともに直径15.5mmの円筒型ベレットに成形した。そして、この円筒型ベレットを負極電極として以下のセル構成に組み込みコイン型の非水電解二次電池を作製した。

セル構成

セル寸法：直径20mm、厚さ2.5mm

正極：Li金属

セパレータ：ポリプロピレン多孔質膜

電解液：ECとDECが1:1なる容量比で混合される混合溶媒にLiPF₆を1mol/lなる濃度で溶解したもの

なお、これらの作業は、全て露点 -40°C 以下の乾燥空気中にて行った。

【0095】(2)円筒型の非水電解液二次電池の作製
本実施例で作製する円筒型非水電解液二次電池の構成を図1に示す。このような構成の円筒型非水電解液二次電池を以下のようにして作製した。

【0096】まず、負極1を次のようにして作製した。
上記共存体90重量部、結着材となるポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させて負極合剤スラリー(ペースト状)を調製した。この調製された負極合剤スラリーを、負極集電体9となる厚さ $10\mu\text{m}$ の帯状の銅箔の両面に塗布、乾燥させた後、圧縮成型して帯状負極1を作製した。

【0097】正極2を次のようにして作製した。炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルを混合し、空气中、温度 900°C で5時間焼成することで LiCoO_2 を生成した。このようにして生成された LiCoO_2 について、X線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録された LiCoO_2 のピークと良く一致していた。この LiCoO_2 を粉碎して、50%累積粒径が $15\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末とし、該 LiCoO_2 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部を混合してなる混合粉末を91重量部、導電材となるグラファイト6重量部、結着材となるポリフッ化ビニリデン3重量部を混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させて正極合剤スラリー(ペースト状)を調製した。

【0098】この正極合剤スラリーを正極集電体10となる厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形して帯状正極2を作製した。

【0099】次いで、図1に示すように帯状負極1、帯状正極2及び厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を、帯状負極1、セパレータ3、帯状正極2、セパレータ3の順に積層してから多数回巻回し、外径 18mm の渦巻型電極体を作製した。

【0100】このようにして作製した渦巻型電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶5に収納した。渦巻型電極体の上下には絶縁板4を配設し、アルミニウム製正極リード12を正極集電体10から導出して電池蓋7に、ニッケル製負極11を負極集電体9から導出して電

池缶5に溶接した。

【0101】この渦巻型電極体が収納された電池缶5の中に、炭酸エチレンと炭酸ジエチルが1:1なる容量比で混合された混合溶媒に、 LiPF_6 を 1mol/l なる濃度で溶解された電解液を注入した。次いで、電流遮断機構を有する安全弁装置8並びに電池蓋7を電池缶5にアスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガスケット6を介してかしめることによって固定し、直径 18mm 、高さ 65mm の円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0102】まず、作製されたコイン型の非水電解液二次電池について、断続充放電法にて負極材料1g当たりの負極容量、容量ロス及び分極値を調べた。

【0103】すなわち、充電(負極へのリチウムのドーブ)は、セル当たり 0.5mA の定電流で1時間充電を行った後、2時間休止を行うといった充電/休止サイクルを、休止時において測定される電位変化を(時間) $^{-1/2}$ に対してプロットすることによって推定される平衡電位が $3\sim 15\text{mV}$ (Li/Li^+)になるまで繰り返すことによって行った。

【0104】放電(負極からのリチウムの脱ドーブ)は、セル当たり 0.5mA の定電流で1時間放電を行った後、2時間休止を行うといった放電/休止サイクルを端電圧が 1.5V になるまで繰り返すことによって行った。

【0105】容量ロスは、充電電気量から放電電気量を差し引くことによって求めた。放電電気量は、いかなる負極材料を用いた場合でも充電電気量よりも小さくなることが知られており、ここでは、この充電されたが放電されない電気容量を便宜上容量ロスと称することとする。

【0106】分極値は、負極炭素粉末1g当たり約 250mAh の電気量を充電したときの通電終了時の電位と平衡電位の差から求めた。黒鉛粉末Aのみを負極材料として用いた電池及び非黒鉛炭素粉末1のみを負極材料として用いた電池で測定された黒鉛粉末A、非黒鉛炭素材料1の1g当たりの負極容量、容量ロスを物性パラメータと併せて表1に示す。

【0107】

【表1】

	(002)面の面間隔 (nm)	(002)面のC軸方向の厚さ (nm)	真比重 (g/cm ³)	平均粒径 (μm)	負極容量 (mAh/g)	容量ロス (mAh/g)
黒鉛粉末A	0.336	38.1	2.29	25.4	320	77
非黒鉛炭素粉末1	0.381	1.0	1.54	21.8	350	150

【0108】また、共存体全体に対する非黒鉛炭素粉末1の割合と、負極容量、容量ロス及び分極値の関係を図2に示す。

【0109】一方、円筒型の非水電解液二次電池には、最大充電電圧4.2V、充電電流1Aの条件で充電を2.5時間行い、6.2Ωの定抵抗で放電を行うといった充放電サイクルを繰り返し行って放電容量を測定し、放電容量が初期容量の50%にまで低下するサイクル数(50%容量サイクル数)及び電池初期容量比を調べた。共存体の全体に対する非黒鉛炭素粉末1の割合と、50%容量サイクル数、電池初期容量比の関係を図3に示す。

【0110】まず、図2を見てわかるように、負極容量、容量ロスは、共存体全体に対する非黒鉛炭素粉末1の割合が大きくなるのに伴って徐々に増大し、充電後の分極値は、逆に共存体全体に対する非黒鉛炭素粉末1の割合が大きくなるのに伴って大きく低下する。

【0111】さらに、図3において電池の50%容量サイクル数を見ると、電池の50%容量サイクル数は共存体全体に対する非黒鉛炭素粉末1の割合が大きくなるのに伴って増大し、サイクル劣化が起こり難くなっている。このように共存体中の非黒鉛炭素粉末の割合が大きくなると、サイクル劣化が起こり難くなるのは、黒鉛を多く含む負極、特に黒鉛単独で構成される負極では、負極が充電に際して大きく分極するため、負極表面にリチウム金属が析出するが、非黒鉛炭素材料を多く含む負極の場合には、充電に際する分極が小さく、リチウム金属の析出が生じ難いからである。

【0112】しかし、図3において電池の初期容量比を見ると、電池の初期容量比は、活物質中の難黒鉛化性炭素粉末の含有比率が大きくなるのに伴って小さくなり、負極が難黒鉛化性炭素を多く含む場合、特に難黒鉛化性炭素単独で構成されている場合には、高いエネルギー密度が得られないことがわかる。

【0113】以上のことから、サイクル特性、エネルギー密度のいずれにおいても優れた非水電解液二次電池を得るには、負極を黒鉛単独あるいは非黒鉛炭素材料単独で構成せずに、黒鉛と非黒鉛炭素材料を共存させることが必要であることがわかる。なお、この場合、黒鉛材料

と非黒鉛炭素材料の混合率は、黒鉛材料の混合率が大きくなると電池容量が増大し、非黒鉛炭素材料の混合率が大きくなると充放電サイクル特性が改善されるといった傾向を考慮しつつ、用途に応じて即ちどちらの特性を重視する必要があるかによって選択することが望ましい。実用的には共存体全体に対する非黒鉛炭素材料の割合は10%以上90%以下、好ましくは20%以上80%以下の範囲が良い。

20 【0114】実験例2

本実験例では、負極に用いる黒鉛、非黒鉛炭素材料の種類を変化させ、充放電サイクル特性、電池容量を比較した。本実験例で用いた黒鉛及び非黒鉛炭素材料を以下に示す。

【0115】黒鉛：マダガスカル産天然黒鉛粉末(黒鉛粉末A)

ロンザ社製人造黒鉛粉末(黒鉛粉末B)

非黒鉛炭素材料：非黒鉛炭素粉末2～非黒鉛炭素粉末7、但し、これら非黒鉛炭素粉末2～非黒鉛炭素粉末7は以下のようにして生成されたものである。

【0116】(1)非黒鉛炭素粉末2、非黒鉛炭素粉末3

原料となる石炭ピッチを、窒素気流中、温度500℃で5時間保持した後、1200～1400℃まで昇温し、1時間熱処理することで生成した。

【0117】(2)非黒鉛炭素粉末4

原料となる石油ピッチを、窒素気流中、温度500℃で5時間保持した後、1200℃まで昇温し、1時間熱処理することで生成した。

30 【0118】(3)非黒鉛炭素粉末5、非黒鉛炭素粉末6

H/C原子比が0.6～0.8の範囲から選んだ石油ピッチを粉砕し、空気気流中、酸化処理することで炭素前駆体を得た。この炭素前駆体の酸素含有率を有機元素分析法によって測定したところ、15～18重量%であった。この炭素前駆体を粉砕し、窒素気流中、温度500℃で5時間保持した後、1100～1200℃まで昇温し、1時間熱処理することで生成した。

【0119】(4)非黒鉛炭素粉末7

50 原料となるフルフリルアルコール樹脂を、窒素気流中、

温度500℃で5時間保持した後、1200℃まで昇温し、1時間熱処理することで生成した。以上、黒鉛粉末1、黒鉛粉末2及び非黒鉛炭素粉末2～非黒鉛炭素粉末7の(002)面の面間隔、(002)面のC軸方向の結晶子厚み、真比重を表2に示す。

【0120】まず、上記黒鉛粉末A、黒鉛粉末Bと非黒鉛炭素粉末2～非黒鉛炭素粉末7をそれぞれ負極材料として実験例1に準じた構成でコイン型非水電解液二次電*

*池を作成した。そして、断続充放電法にて1g当たりの負極容量、分極値を測定するとともに放電カーブの平坦性を評価するために、リチウム電位を基準として、0.3Vの電位までの放電容量と1.5Vの電位までの放電容量の比を求めた。これら負極特性の測定結果を、上記物性パラメータと併せて表2に示す。

【0121】

【表2】

	種別	(002)面の面間隔 (nm)	(002)面のC軸方向 の結晶子厚さ (nm)	真比重 (g/cm ³)	容量 (mAh/g)	0.3V/1.5V容量比
黒鉛粉末A	天然黒鉛	0.336	38.1	2.29	320	0.85
黒鉛粉末B	人造黒鉛	0.336	25.4	2.23	340	0.97
非黒鉛炭素粉末2	易黒鉛化性炭素	0.355	2.53	1.97	221	0.48
非黒鉛炭素粉末3	易黒鉛化性炭素	0.354	2.90	2.04	260	0.49
非黒鉛炭素粉末4	易黒鉛化性炭素	0.352	1.94	1.99	268	0.56
非黒鉛炭素粉末5	難黒鉛化性炭素	0.381	1.18	1.54	290	0.62
非黒鉛炭素粉末6	難黒鉛化性炭素	0.381	1.16	1.54	320	0.64
非黒鉛炭素粉末7	難黒鉛化性炭素	0.381	1.00	1.50	350	0.73

【0122】次に、上記黒鉛粉末A、黒鉛粉末Bと非黒鉛炭素粉末2～非黒鉛炭素粉末7を組み合わせて各種混合率で混合し、この黒鉛-非黒鉛炭素材料の共存体を負極材料として非水電解液二次電池（電池2-1～電池2-10及び比較電池2-1～比較電池2-3）をコイン型、円筒型で実験例1に準じて作成した。各電池の負極材料として用いた共存体の種類、混合率を表3に示す。*

※【0123】そして、コイン型の電池を用い、断続充放電法にて負極材料の分極値を測定した。測定された分極値、初期電池容量を、用いた共存体の種類、混合率と併せて表3に示す。

【0124】

【表3】

	黒鉛	非黒鉛炭素材料	黒鉛：非黒鉛炭素材料 (重量部) (重量部)	電池容量 (Wh)	分極値 (mV)
電池2-1	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末6	80重量部：20重量部	4.84	72
電池2-2	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末6	50重量部：50重量部	4.58	85
電池2-3	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末6	70重量部：30重量部	4.42	60
電池2-4	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末6	90重量部：10重量部	4.24	50
電池2-5	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末2	50重量部：50重量部	4.33	61
電池2-6	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末3	50重量部：50重量部	4.58	63
電池2-7	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末4	50重量部：50重量部	4.63	66
電池2-8	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末5	50重量部：50重量部	4.43	64
電池2-9	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末7	50重量部：50重量部	4.35	62
電池2-10	黒鉛粉末B	非黒鉛炭素粉末6	50重量部：50重量部	4.56	55
比較電池2-1	黒鉛粉末A	—	100重量部：0重量部	5.01	85
比較電池2-2	—	非黒鉛炭素粉末6	0重量部：100重量部	4.14	45
比較電池2-3	黒鉛粉末B	—	100重量部：0重量部	5.02	76

【0125】また、円筒型の電池には、上限電圧を4.2V、定電流領域での電流1Aの条件で定電圧定電流法による充電を2.5時間行った後、電流0.5A、終止電圧2.75Vの条件で定電流放電を行うといった充放電サイクルを繰り返し行い、サイクル毎の電池容量を測

定することで調査した。

【0126】充放電サイクル数と電池容量の関係を図4～図6に示す。なお、図4は、用いた黒鉛粉末、非黒鉛炭素材料の種類は同じであるが（いずれも黒鉛粉末Aと非黒鉛炭素粉末6）、その混合率が異なる電池の充放電

サイクル特性を併せて示すものであり、図5は、黒鉛と非黒鉛炭素材料の混合率は同じであるが（いずれも50重量部：50重量部）、非黒鉛炭素材料の種類が異なる電池の充放電サイクル特性を併せて示すものであり、図6は、黒鉛として人造黒鉛（黒鉛粉末B）を用いた電池の充放電サイクル特性を併せて示すものである。但し、各図中、縦軸の容量比は初期容量を100%としたときの相対値である。

【0127】まず、図4を見ると、黒鉛粉末Aと非黒鉛炭素粉末6の共存体を負極に用いた電池（電池2-1～電池2-4）は、黒鉛粉末Aを単独で負極に用いた電池（比較電池2-1）に比べて充放電サイクル特性の進行に伴った容量劣化が小さく、また表3に示すように非黒鉛炭素粉末6を単独で負極に用いた電池（比較電池2-2）に比べて初期電池容量が大なるものとなっている。また、黒鉛粉末Aと非黒鉛炭素粉末6の共存体を負極に用いる場合は、共存体中の非黒鉛炭素粉末6の割合が大きくなる程、充放電サイクル特性は向上し、その反面電池容量は小さくなる。

【0128】これらの結果は、いずれも実験例1の結果と合致するものであり、このことから黒鉛材料と非黒鉛炭素材料が適度な比率で混合されてなる共存体を負極に用いることは、電池容量が大きく、且つ充放電サイクル特性に優れた電池を得る上で有効であることがわかる。

【0129】次に、図5を見ると、電池2-5～電池2-9は、いずれも負極材料として黒鉛と非黒鉛炭素材料の共存体を用いており、その混合率も同じく設定しているが、黒鉛と組み合わせた非黒鉛炭素材料の種類が異なり、これにより充放電サイクル特性に著しい差が認められる。

【0130】すなわち、表2に示す断続充放電法によって測定された負極容量が、同様にして測定された黒鉛材料Aの負極容量の80%（256mAh/g）より小さい非黒鉛炭素粉末2を用いた電池2-5は、黒鉛粉末Aを単独で負極に用いた比較電池2-1に比べればサイクル特性は向上しているもののその傾向はあまり顕著ではない。

【0131】これに対して、断続充放電法によって測定された負極容量が、同様にして測定された黒鉛材料Aの負極容量の80%以上の非黒鉛炭素材料（非黒鉛炭素粉末3～非黒鉛炭素粉末7）を用いた電池2-6～電池2-9は、比較電池2-1に比べてサイクル特性が大きく改善されている。さらに、放電カーブの平坦性がよい非黒鉛炭素材料、すなわち、表2に示す0.3Vまでの放電容量の1.5Vまでの放電容量に対する比が0.5以上の非黒鉛炭素材料（非黒鉛炭素粉末4～非黒鉛炭素粉末7）を用いた電池2-7～電池2-9、さらに0.3Vまでの放電容量の1.5Vまでの放電容量に対する比が0.5以上であって、断続充放電法によって測定され

た負極容量が、同様にして測定された黒鉛粉末Aの負極容量の90%（288mAh/g）以上の非黒鉛炭素材料（非黒鉛炭素粉末5～非黒鉛炭素粉末7）を用いた電池2-8、電池2-9は、非常に優れたサイクル特性を示す。

【0132】このことから、サイクル特性に優れた電池を得るには、単に黒鉛と非黒鉛炭素材料を組み合わせるのではなく、用いる非黒鉛炭素材料の負極容量、放電カーブの平坦性も考慮することが望ましいことがわかる。

10 【0133】最後に、図6を見ると、電池2-10は、負極に人造黒鉛である黒鉛粉末Bと非黒鉛炭素粉末6を50重量部：50重量部なる割合で混合した共存体を用いているが、天然黒鉛である黒鉛粉末Aと非黒鉛炭素粉末6を同じ混合率で混合した共存体を用いた電池2-2と同程度に良好なサイクル特性が得られている。

【0134】このことから、黒鉛としては、天然黒鉛であっても人造黒鉛であっても差し支えなく、充放電サイクル特性は非黒鉛炭素材料の種類には依存するが黒鉛の種類には依らないことがわかる。

20 【0135】実験例3

本実験例では、別々に作成された黒鉛粉末と非黒鉛炭素材料粉末を混合して調製された共存体を負極に供する場合、黒鉛と非黒鉛炭素材料よりなる複合炭素材料を生成し、この複合炭素材料を粉砕することで得た共存体を負極に供する場合について、50%容量サイクル数を比較した。さらに、非水電解液を各種変化させて過充電時の温度上昇を比較した。

【0136】本実験例で用いた共存体の調製方法を以下に示す。

30 【0137】（1）共存体1

黒鉛材料粉末1と非黒鉛炭素材料粉末1を6：4なる混合比率で混合することで調製した。

【0138】（2）共存体2

フルフリルアルコール100重量部、濃度85%のリン酸0.5重量部、水10重量部を混合してなる混合液を湯浴上で5時間加熱して、粘稠性を有する重合体（フルフリルアルコール樹脂）を合成した。なお、合成反応に関与せずに残留した水及び未反応なアルコールは真空蒸留法にて除去した。

40 【0139】合成されたフルフリルアルコール樹脂100重量部に、マダガスカル産天然黒鉛を粉砕してなる黒鉛粉末16重量部を添加し、このうち100gを採取して湯浴上で十分混合した。そして、この混合物を、窒素気流中、温度500℃で5時間炭化し、さらに温度1100℃まで昇温して1時間熱処理することで約35gの複合炭素材料を生成した。この複合炭素材料を粉砕することで調製した。

50 【0140】この複合炭素粉末について、粉末X線回折法にて観測される（002）面の回折ピークを分離することによって、成分比率を求めた結果、黒鉛と難黒鉛化

性炭素の比率は6：4であった。

【0141】(3) 共存体3

共存体2を調製するのと同様にして合成されたフルフリルアルコール樹脂に、濃度85%のリン酸4重量部を添加し、窒素気流中、温度500℃で5時間炭化し、さらに温度1100℃まで昇温して1時間熱処理することでリン、酸素、炭素を主体とする難黒鉛化性炭素を生成した。

【0142】マダガスカル産天然黒鉛を粉砕してなる黒鉛粉末とこのようにして生成された難黒鉛化性炭素を6：4なる混合比率で十分混合することで調製した。

(4) 共存体4

共存体2を調製するのと同様にして合成されたフルフリルアルコール樹脂に対し、平均粒径約5μmの金属鉄粒子を10重量%添加し、温度100℃程度で加熱した。そして、樹脂が液状を呈したところでよく攪拌し、鉄粒子を分散させた。この混合物を、窒素気流中、温度500℃で5時間炭化し、さらに1200℃まで昇温し、1時間熱処理することで、難黒鉛化性炭素材料の一部が黒鉛相に変化した非黒鉛炭素材料と黒鉛材料の共存体を得た。

【0143】なお、この共存体について、粉末X線回折法にて観測される(002)面の回折ピークを分離することで成分比率を求めた結果、黒鉛と難黒鉛化性炭素材料の比率は約5：5であった。

【0144】また、本実験例で用いた非水電解液を以下に示す。

【0145】(4) 非水電解液1

ECとDECを、EC：DEC=1：1なる容量比で混合し、この混合溶媒にLiPF₆を1mol/lなる濃度で溶解することで調製した。

【0146】(5) 非水電解液2

ECとMECを、EC：MEC=1：1なる容量比で混合し、この混合溶媒にLiPF₆を1mol/lなる濃度

度で溶解することで調製した。

【0147】(6) 非水電解液3

EC、MEC及びDMCを、EC：MEC：DMC=5：3：2なる容量比で混合し、この混合溶媒にLiPF₆を1mol/lなる濃度で溶解することで調製した。

【0148】これら共存体、非水電解液を用いて実験例1に準じて円筒型非水電解液二次電池(電池3-1～電池3-6)を作成した。各電池の用いた共存体、非水電解液を表4に示す。

【0149】

【表4】

	共存体	非水電解液
電池3-1	共存体1	非水電解液1
電池3-2	共存体2	非水電解液1
電池3-3	共存体3	非水電解液1
電池3-4	共存体4	非水電解液1
電池3-5	共存体1	非水電解液2
電池3-6	共存体1	非水電解液3

【0150】そして、作成された電池について、最大充電電圧4.2V、充電電流1Aの条件で充電を2.5時間行い、6.2Ωの定抵抗で放電を行うといった充放電サイクルを繰り返し行って放電容量を測定し、放電容量が初期容量の50%にまで低下するサイクル数(50%容量サイクル数)を調べた。また、電流3.7Aで定電流充電を行うことで過充電状態にし、過充電による電流遮断装置作動後の電池表面の温度変化を調べた。50%容量サイクル数及び過充電時の最高温度を表5に示す。

【0151】

【表5】

	過充電時最高温度 (℃)	50%容量サイクル数 (回)
電池3-1	82	524
電池3-2	81	541
電池3-3	80	550
電池3-4	80	538
電池3-5	69	590
電池3-6	66	607

【0152】表5から、黒鉛粉末と難黒鉛化性炭素粉末を含有する炭素粉末を負極材料とする電池3-1～電池3-6は、実験例1において黒鉛のみを負極材料として用いた場合(例えば図3を参照した場合、50%容量サイクル数は約60回である)に比べていずれも50%容

量サイクル数が格段に大きく良好なサイクル特性を示すことがわかる。

【0153】このことから、非水電解液二次電池においては、黒鉛と非黒鉛炭素材料の共存体であれば、炭素粉末としては黒鉛粉末と難黒鉛化性炭素粉末を混合してな

る混合炭素粉末であっても、黒鉛と難黒鉛化性炭素の複合炭素を粉碎してなる複合炭素粉末であっても良く、いずれの場合にも同様にサイクル特性、電池容量の向上が図れることがわかる。

【0154】また、過充電時最高温度を比較すると電池3-1に比べて電池3-5、電池3-6の方が過充電時最高温度が低くなっており、安全性が高いことがわかる。このことから、非水溶媒の主溶媒となるECに添加する第2の添加溶媒としては、DECよりもMECやMEC-DMCの混合溶媒が好ましいことがわかる。

【0155】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池では、負極材料として黒鉛と非黒鉛炭素材料の共存体を用いるので、高い電極充填性を有するとともに、充放電の際にリチウムイオンの拡散速度が速く、さらに充電終止時の負極単体の電位が卑な負極が得られ、エネルギー密度、サイクル特性、信頼性に優れた非水電解液二次電池を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用する非水電解液二次電池の一構成例を示す概略縦断面図である。

【図2】共存体中の非黒鉛炭素材料の割合と、負極材料1g当たりの容量、容量ロス及び充電後の分極値の関係をj示す特性図である。

10

【符号の説明】

- 1・・・負極
- 2・・・正極
- 3・・・セパレータ
- 4・・・絶縁板
- 5・・・電池缶
- 6・・・絶縁封口ガasket
- 7・・・電池蓋
- 8・・・安全弁装置
- 9・・・負極集電体
- 10・・・正極集電体
- 11・・・負極リード
- 12・・・正極リード

*

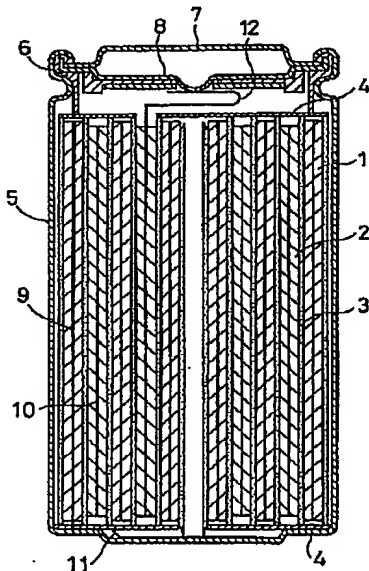
*【図3】共存体中の非黒鉛炭素材料の割合と、50%容量サイクル数、電池初期容量比の関係を示す特性図である。

【図4】共存体中の非黒鉛炭素材料の割合が異なる電池の、充放電サイクル数と容量比の関係を示す特性図である。

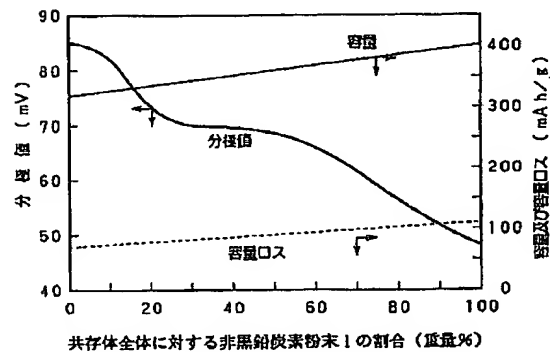
【図5】非黒鉛炭素材料の種類が異なる電池の、充放電サイクル数と容量比の関係を示す特性図である。

【図6】人造黒鉛を用いた電池の、充放電サイクル数と容量比の関係を示す特性図である。

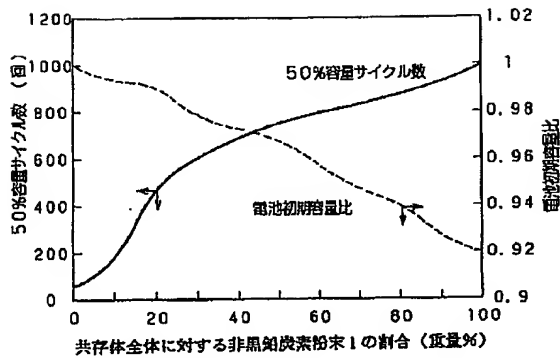
【図1】



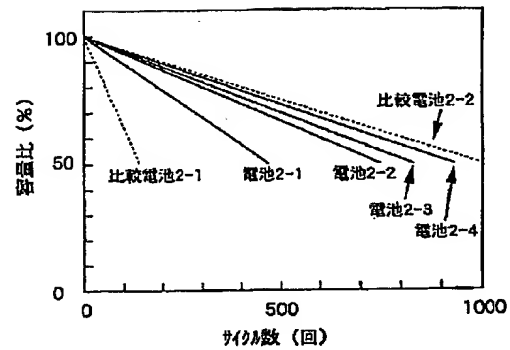
【図2】



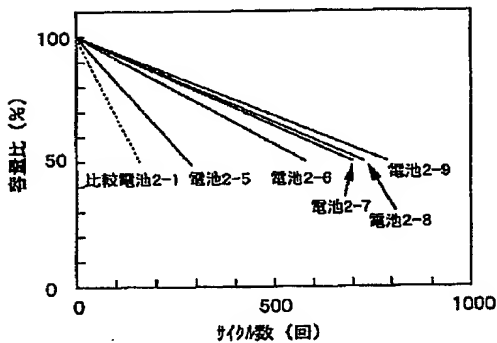
【図3】



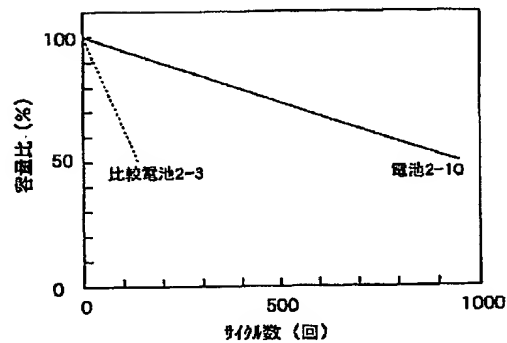
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成6年3月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、その他木材乾留時に生成するピッチ等が挙げられる。さらにピッチを生成する出発原料とし

ては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等の高分子化合物を出発原料とすることも可能である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正内容】

【0124】

【表3】

	黒鉛	非黒鉛炭素材料	黒鉛 : 非黒鉛炭素材料 (重量部) (重量部)	電池容量 (Wh)	分極値 (mV)
電池2-1	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末6	20重量部 : 80重量部	4.84	72
電池2-2	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末6	50重量部 : 50重量部	4.58	65
電池2-3	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末6	70重量部 : 30重量部	4.42	60
電池2-4	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末6	90重量部 : 10重量部	4.24	50
電池2-5	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末2	50重量部 : 50重量部	4.33	61
電池2-6	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末3	50重量部 : 50重量部	4.58	63
電池2-7	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末4	50重量部 : 50重量部	4.63	66
電池2-8	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末5	50重量部 : 50重量部	4.43	64
電池2-9	黒鉛粉末A	非黒鉛炭素粉末7	50重量部 : 50重量部	4.35	62
電池2-10	黒鉛粉末B	非黒鉛炭素粉末6	50重量部 : 50重量部	4.56	55
比較電池2-1	黒鉛粉末A	—	100重量部 : 0重量部	5.01	85
比較電池2-2	—	非黒鉛炭素粉末6	0重量部 : 100重量部	4.14	45
比較電池2-3	黒鉛粉末B	—	100重量部 : 0重量部	5.02	76

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正内容】

【0134】このことから、黒鉛としては、天然黒鉛であっても人造黒鉛であっても差し支えなく、充放電サイクル特性は黒鉛の電気化学的特性には依存するが黒鉛の製法等には依らないことがわかる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.